

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972.
2. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., 1977.
3. Попечиц В. И. Спектроскопическое исследование радиационной устойчивости растворов красителей // Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем / БГУ, НАН Беларуси; под ред. Е. С. Воропая, К. Н. Соловьева, Д. С. Умрейко. Минск, 2002. С. 275–286.
4. Попечиц В. И. Влияние гамма-облучения на спектры поглощения растворов кислотных красителей // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70, № 1. С. 34–37.
5. Попечиц В. И. Детекторы радиационной дозы на основе многокомпонентных растворов красителей // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 7-й Междунар. конф. (Минск, 26–28 сент. 2007 г.). Минск, 2007. С. 392–394.
6. Попечиц В. И. Визуализаторы ионизирующего излучения на основе многокомпонентных растворов красителей // Проблемы инженерно-педагогического образования в Республике Беларусь: материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. (Минск, 29–30 нояб. 2012 г.). Минск, 2012. С. 128–133.
7. Попечиц В. И. Спектрально-люминесцентные характеристики гамма-облученных растворов трикарбоцианиновых красителей // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2002. № 3. С. 33–37.
8. Попечиц В. И. Дозиметры ионизирующих излучений на основе многокомпонентных растворов органических красителей и пигментов // Приборостроение – 2010: материалы 3-й Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 10–12 нояб. 2010 г.). Минск, 2010. С. 111, 112.
9. Попечиц В. И. Влияние гамма-излучения на твердые и жидкие растворы ксантеновых красителей // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф. (Минск, 18–21 окт. 2011 г.): в 3 т. / Науч.-практ. центр НАН Беларуси по материаловедению. Минск, 2011. Т. 3. С. 200–202.

Поступила в редакцию 01.10.2014.

Владимир Иванович Попечиц – доктор физико-математических наук, доцент, ученый секретарь НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко» БГУ.

УДК 543.423

Я. И. ДИДКОВСКИЙ, М. Н. КОВАЛЕНКО, А. А. МИНЬКО, М. Р. ПОСЛЕДОВИЧ

МНОГОКАНАЛЬНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР С ИСКРОВОМ ИСТОЧНИКОМ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРА

Описано устройство и характеристики атомно-эмиссионного спектрометра со встроенным источником возбуждения спектра. Прибор имеет расширенный на вакуумную ультрафиолетовую (ВУФ) область спектральный диапазон, что позволяет идентифицировать такие химические элементы, как S, P и C, в чугунах и сталях. Система возбуждения спектра состоит из разрядной камеры-столика (штатива) и генератора CLR-разряда. Штатив продувается аргоном для предотвращения окислительных явлений и пропускания УФ-излучения, поглощаемого кислородом. Генератор конденсированной искры построен по «сложной» схеме, при которой происходит предварительный пробой разрядного промежутка. Использование многоканальных фотоприемных устройств в системе регистрации спектрометра позволяет детектировать одновременно широкий спектральный диапазон (160–410 нм) с высоким пространственным (0,02 нм) и временным (0,005 с) разрешением.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектрометр; источник возбуждения спектра; вогнутая голографическая решетка; вакуумная ультрафиолетовая область спектра.

The design and characteristics of the optical emission spectrometer with the built-in spectrum excitation source are described. The instrument has extended to vacuum ultraviolet (VUV) spectral range, this allows to identify chemical elements such as S, P and C in cast iron and steel. The spectrum excitation system is composed of the sample (spark) stand and the CLR-discharge circuit. The spark stand is purged with argon to prevent oxidation effects and to allow transmission of UV wavelengths absorbed by oxygen. The condensed spark source is built on a complex scheme wherein a preliminary gap breakdown occurs. Usage of optical multichannel analyzers in detecting system of the spectrometer allows to record simultaneously wide spectral range (160–410 nm) with high spatial (0,02 nm) and time (0,005 s) resolution.

Key words: optical emission spectrometer; spectrum excitation source; concave holographic grating; vacuum ultraviolet range.

Аналитический контроль поступающего на производство металлургического сырья и комплектующих (входной контроль), а также проверка готовых изделий (выходной контроль) являются основными мерами, направленными на соответствие продукции всем нормам и требованиям по качеству. Важнейший метод контроля качества металлургической продукции – атомно-эмиссионный спектральный анализ. Развитие метода и успешная реализация его потенциальных возможностей основываются на создании новых атомно-эмиссионных приборов с современной базой оптоэлектроники [1]. Сегодня они являются наиболее распространенными и востребованными аналитическими приборами как в нашей стране, так и в мире.

В лаборатории спектроскопических систем кафедры физической оптики БГУ нами создан экспериментальный образец атомно-эмиссионного спектрометра (АЭС) с искровым источником возбуждения спектра (ИВС). Данный спектрометр, работающий в расширенном спектральном диапазоне, включающем вакуумную ультрафиолетовую (ВУФ) область, предназначен для качественного и количественного

анализа химического состава черных и цветных металлов и сплавов на их основе в условиях научных и заводских лабораторий. Прибор обеспечивает точную идентификацию и анализ содержания большинства важных химических элементов, включая серу, фосфор и углерод, например, в сталях и чугунах.

Оптический блок прибора

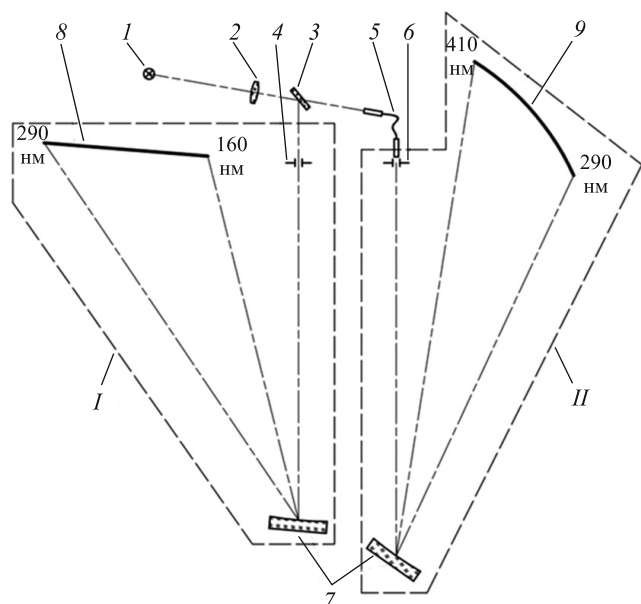


Рис. 1. Принципиальная оптическая схема прибора: 1 – источник излучения; 2 – линза; 3 – светоделительная пластинка; 4, 6 – входная щель; 5 – световод; 7 – дифракционная решетка; 8, 9 – фокальная поверхность; I, II – спектрографы

Оптическая схема прибора приведена на рис. 1. Свет от источника излучения 1 (конденсированной искры) проходит по оптическому каналу штатива, собирается линзой 2 и после отражения от светоделительной пластинки 3 фокусируется в плоскости входной щели 4 вакуумного спектрографа I (рабочий спектральный диапазон 160–290 нм). Линза 2 выполняет также роль выходного окна штатива. Второй пучок излучения, прошедший через светоделительную пластинку 3, фокусируется на входном торце световода 5. Выходной торец световода 5 расположен непосредственно перед входной щелью 6 спектрографа II (рабочий спектральный диапазон 290–410 нм). Спектрографы I и II выполнены на базе вогнутой голографической дифракционной решетки 7 типа III (flat field). Таким образом, в спектрографе I излучение, прошедшее через входную щель 4, разделяется на спектральные компоненты решеткой 7 и фокусируется ею на фокальной поверхности 8. В спектрографе II излучение, прошедшее через входную щель 6, разделяется на спектральные компоненты решеткой 7 и фокусируется ею на фокальной поверхности 9.

В оптической схеме спектрографов использованы одинаковые решетки с плотностью штрихов в центре 2500 мм^{-1} и диаметром заштрихованной части 55 мм, но с различными углами установки входной щели и системы регистрации относительно оси решетки. Таким образом обеспечен различный спектральный диапазон работы спектрографов.

Кривизна поля решетки исправлена для оптической схемы спектрографа I, поэтому его фокальная поверхность имеет плоскую форму. В оптической схеме спектрографа II фокальная поверхность криволинейной формы. Оптимальное размещение линейных сенсоров на криволинейной фокальной поверхности дифракционной решетки было выполнено на основе результатов специального расчета, что позволило минимизировать дефокусировку каждого линейного сенсора.

Спектрографы собраны в жестких пространственных корпусах, обеспечивающих надежную фиксацию оптических узлов и неизменность их взаимного расположения. Так, на этапе проектирования в среде системы автоматического проектирования (САПР) Autodesk Inventor создана трехмерная модель корпуса спектрографа. Посредством встроенного программного пакета были проведены анализ жесткости конструкции и ее оптимизация.

Принятые меры обусловили высокую стабильность настройки спектрографа на уровне смещения спектральной шкалы менее 5 пикселей сенсора системы регистрации при откачке спектрографа и менее 1 пикселя (8 мкм) при изменении температуры на 40°C . Температурная стабильность достигнута без удорожающих прибор специальных систем термостабилизации.

Вакуум в герметичном корпусе откачного спектрографа при проведении измерений в диапазоне ВУФ ($<186 \text{ нм}$) поддерживается на уровне $0,3 \text{ кПа}$ с помощью мембранного безмасляного насоса.

Источник возбуждения спектра

Система возбуждения спектра состоит из разрядной камеры-столика (штатива) и генератора CLR-разряда в атмосфере аргона.

В генераторе CLR-разряда высокочастотная конденсированная искра возбуждается за счет энергии, накопленной в конденсаторе. При разряде конденсатора происходит 15–20 синусоидальных колебаний тока с затухающей амплитудой. Время затухания колебательного процесса изменяется от 10 до 100 мкс. После прекращения разряда разрядный промежуток деионизируется и конденсатор вновь заряжается до напряжения пробоя $U_{\text{пр}}$, а весь процесс повторяется сначала.

Искра горит в атмосфере аргона, материал электрода (вольфрам) в плазму разряда практически не поступает. Большая мощность, содержащаяся в единице объема искрового разряда, определяется высоким значением плотностей тока (10^4 – $5 \cdot 10^4$ А/см²) и быстрым нарастанием силы тока. Токопроводящий канал искры вследствие кратковременности действия импульсов имеет очень малое сечение (0,1–1 мм), практически не изменяющееся при увеличении силы тока.

Величина напряжения на разрядном конденсаторе и параметры разрядного контура C , L и R определяют силу тока и время разряда, а следовательно, и характер спектра, и интенсивность дуговых и искровых линий в искровом разряде.

При уменьшении индуктивности (L) плотность тока увеличивается и излучение искры становится более жестким, интенсивно возбуждаются линии с более высокими потенциалами возбуждения, относительная интенсивность искровых линий возрастает, усиливаются линии фона. Это связано как с увеличением средней силы тока $I = \frac{U}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{L}}$, так и с уменьшением периода колебаний, т. е. с увеличением скорости нарастания тока.

При увеличении емкости (C) сила тока возрастает незначительно, так как одновременно с повышением емкости растет период колебаний, что согласно выражению для I уменьшает ее значение. Практически для повышения силы тока, а следовательно, и плотности тока удобнее изменять величину L . При увеличении емкости интенсивность спектра увеличивается за счет более активного испарения вещества с поверхности образца.

Генератор конденсированной искры построен по «сложной» схеме, при которой происходит предварительный пробой разрядного промежутка. Через образовавшийся проводящий канал разряжается предварительно заряженный до напряжения разряда U_p рабочий конденсатор. От величины напряжения U_p зависит сила тока и время разряда. Увеличение U_p вызывает увеличение количества поступающей в разряд пробы, следовательно, и интенсивности спектральных линий.

Нами разработан и испытан генератор [2] на основе высокочастотного импульсного преобразователя напряжения, построенного по обратноточковой схеме с контролем тока первичной обмотки высоковольтного трансформатора. Напряжение с выхода преобразователя используется для зарядки батареи высоковольтных конденсаторов, которая вместе с катушкой индуктивности и аналитическим промежутком образует разрядный контур.

Особенностью разработанной нами системы заряда рабочей емкости является введение схемы контроля тока насыщения первичной обмотки импульсного трансформатора наряду с контролем величины напряжения на заряжаемой емкости. Такой подход позволил минимизировать потери энергии и выровнять средний ток, потребляемый схемой при работе.

Форма и внутренний объем разрядной камеры оптимизированы для поддержания стабильного CLR -разряда при всех режимах работы генератора. Конструкция штатива обеспечивает эффективную продувку его внутреннего объема при минимальном расходе аргона.

Многоканальная система регистрации спектров

Система регистрации эмиссионных спектров состоит из аппаратной и программной частей. В состав аппаратной части системы регистрации (рис. 2) входят: аналоговый блок 1 с многоканальными фотоприемными устройствами (МФПУ), усилителями и аналогово-цифровыми преобразователями (АЦП); блок синхронизации и управления 2 с буферной памятью спектров; интерфейсный блок 3 – микрокомпьютер для связи с базовым компьютером.

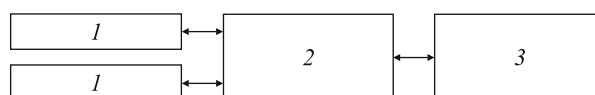


Рис. 2. Блок-схема многоканальной системы регистрации спектра: 1 – аналоговый блок; 2 – блок синхронизации и управления; 3 – интерфейсный блок

В качестве МФПУ применены приборы с зарядовой связью (ПЗС). Подробные характеристики применяемых в спектральном анализе ПЗС приведены в [3]. Аналоговый блок 1 выполнен с использованием 10 линейных ПЗС-сенсоров TCD1304 фирмы Toshiba и разделен на две части по 5 сенсоров в соответствии с количеством спектрографов. Входное окно каждого сенсора удалено для расширения диапазона его спектральной чувствительности в ВУФ-область.

Спектральная характеристика используемых МФПУ определяется квантовым выходом кремния, величиной оптического поглощения, технологическими особенностями производства сенсоров. В отличие от классических ПЗС-сенсоров, спектральный диапазон которых в УФ-области определяется пропусканием электродов из поликристаллического кремния, покрывающих фоточувствительную область, использованные в нашей системе регистрации ПЗС имеют раздельные фоточувствительную и транспортную зоны. Это обеспечивает близкий к теоретическому спектральный диапазон для кремния с учетом коэффициента отражения поверхности кристалла.

Динамический диапазон системы регистрации определяется отношением ее собственных шумов к максимальному сигналу, регистрируемому в пределах линейного участка передаточной характеристики. Основными компонентами шума являются следующие: нестабильность темнового тока фотодиодов, шумы считывания, шумы усилителя, шумы квантования АЦП [4]. Первые два компонента шума обусловлены в основном характеристиками фотоприемника, а шумы АЦП определяются его разрядностью. При 16-разрядном АЦП, используемом в описываемом варианте аппаратуры, шумы квантования составляют меньше 0,03 %. Это на порядок меньше вклада двух других компонентов, что позволяет многократным считыванием сигнала расширять динамический диапазон прибора. При этом соотношение «сигнал – шум» растет пропорционально корню квадратному из числа считываний.

Электронная часть системы построена на основе специальной микросхемы – программируемой логической интегральной схемы (ПЛИС), которая представляет собой массив логических элементов, связи между которыми могут программироваться пользователем. В нашем случае ПЛИС вырабатывает управляющие сигналы ПЗС, управляет работой АЦП и кольцевой буферной памятью, синхронизирует потоки данных, осуществляет связь со встроенным одноплатным компьютером на базе процессора ARM9 с собственной буферной памятью спектров. Встроенный компьютер через интерфейс Ethernet передает накопленные спектры в базовый компьютер для визуализации и дальнейшей обработки.

Рассмотрим принцип работы системы регистрации спектра. Структура аналогового блока приведена на рис. 3. Управляющую диаграмму работы ПЗС-линеек формирует блок синхронизации и управления. Через буферный приемник 1 на усилители-формирователи 2 поступают цифровые сигналы управления ПЗС-линейками 3. Усилители-формирователи обеспечивают передачу управляющих сигналов к ПЗС-линейкам. Все линейки работают синхронно. Выходные сигналы ПЗС-линеек через усилители 4 поступают на входы АЦП 5, которые преобразуют аналоговый сигнал в последовательный код. Все АЦП включены в цепь последовательной передачи данных так, что выход предыдущего АЦП подключен ко входу следующего.

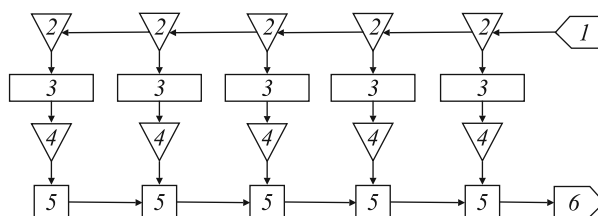


Рис. 3. Блок-схема аналоговой части системы регистрации: 1 – буферный приемник; 2 – усилитель-формирователь; 3 – ПЗС-линейка; 4 – усилитель; 5 – АЦП; 6 – буфер

Цифровые данные с выхода последнего АЦП через буфер 6 поступают в блок синхронизации и управления с буферной памятью спектров, выполненный на основе ПЛИС, где из непрерывного потока данных в буферной памяти формируется массив спектра. Спектр в режиме DMA (прямой доступ к памяти) передается на временное хранение во встроенный компьютер на базе процессора ARM9, а после выполнения процедуры измерения спектров отправляется на внешний компьютер через контроллер шины Ethernet. Встроенный компьютер непрерывно осуществляет контроль целостности передаваемых данных и в случае возникновения ошибки посылает их повторно. Флэш-память встроенного компьютера служит для хранения операционной системы Linux, прикладного программного обеспечения, а также ряда настроек спектрального блока для быстрой калибровки спектральной шкалы по длинам волн.

Настройка параметров системы осуществляется компьютером путем записи данных в регистры конфигурации ПЛИС. Эта же микросхема формирует управляющий сигнал для запуска искрового генератора.

Все 10 ПЗС-линеек регистрируют спектр одновременно, благодаря чему появляется возможность применять методы корреляционного спектрального анализа. Система регистрации позволяет исследовать спектры покадрово, т. е. отслеживать временную динамику спектра, а также получать усредненный по всем кадрам спектр в режиме вычитания шума. Максимальное число кадров 600. Длительность одного кадра устанавливается оператором в диапазоне 0,005–1 с.

В результате проектирования и тестирования экспериментального образца прибора получен спектрометр с характеристиками, приведенными в таблице.

Технические характеристики спектрометра

Параметр	Значение
Рабочий спектральный диапазон, нм	160–290 290–410
Обратная линейная дисперсия (нм/мм) для диапазона: 160–290 290–410	0,6 0,7
Спектральное разрешение (нм) при ширине входной щели (мкм): 15 25	0,02 0,03
Количество измерительных каналов	36 480
Погрешность спектрометра по длине волны, нм	0,01
Предел обнаружения концентраций, %	0,000 1
Диапазон измерения концентраций, %	0,01–40
Собственная погрешность прибора, %	0,05
Число определяемых элементов, шт.	70
Время одного измерения (3 определения), мин	2
Время установления рабочего режима, мин	15
Напряжение питания сети, В	220
Потребляемая мощность, Вт	500
Габаритные размеры (без прижима образцов), мм	370 × 480 × 560
Масса, кг	55

Прикладное аналитическое программное обеспечение с предустановленными файлами методов анализа по ГОСТу позволяет проводить измерение состава сплава на любой основе без изменений конструкции прибора. Для перенастройки прибора на выбранную основу требуется только загрузка в прикладное программное обеспечение спектрометра подходящего файла методики.

Перспективная оптическая схема спектрографов на базе вогнутой дифракционной решетки позволила упростить их конструкцию, что, в свою очередь, облегчило сборку и юстировку. Благодаря тому, что вогнутая голографическая решетка является единственным оптическим элементом спектральной системы, значительно снижены потери света и повышена чувствительность и точность анализа, особенно в ВУФ-области спектра.

Спектрометр, относительно легкий и компактный для своего класса и характеристик, позволяет исследовать тем не менее достаточно большие пробы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карпов Ю. А. Спектральный анализ в аналитическом контроле металлургического производства // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1 : в 2 ч. Ч. 2. С. 3–6.
2. Программируемый источник возбуждения спектра для атомно-эмиссионного спектрального анализа / Я. И. Дидковский [и др.] // Приборостроение – 2012 : материалы 5-й Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 21–23 нояб. 2012 г.). Минск, 2012. С. 61, 62.
3. Многоэлементные твердотельные детекторы излучения большого размера для атомно-эмиссионного спектрального анализа / В. А. Лабузов [и др.] // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 104–109.
4. Якушенко Ю. Г. Теория и расчет оптико-электронных приборов. 5-е изд. М., 2004.

Поступила в редакцию 29.09.2014.

Ярослав Иванович Дидковский – научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории спектроскопических систем физического факультета БГУ.

Максим Николаевич Коваленко – заведующий научно-исследовательской лабораторией спектроскопических систем физического факультета БГУ.

Анатолий Антонович Минько – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической оптики физического факультета БГУ.

Михаил Романович Последович – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий инженер кафедры физической оптики физического факультета БГУ.